

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 2004/018614

20.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 2 月 1 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 4 1 7 1 7 6

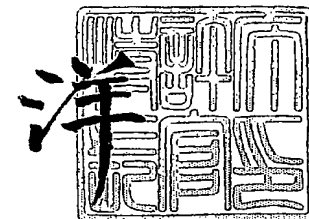
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 1 7 1 7 6]

出 願 人
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

2 0 0 5 年 2 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 0 6 2 8 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 03P01731
【提出日】 平成15年12月15日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 23/00
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
 【氏名】 柴山 晃一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
 【氏名】 米澤 光治
【特許出願人】
 【識別番号】 000002174
 【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社
 【代表者】 大久保 尚武
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005083
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

熱硬化性樹脂 1 0 0 重量部と、前記熱硬化性樹脂中に分散された無機化合物 0 . 1 ~ 1 0 0 重量部とからなり、前記無機化合物の分散粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下であり、硬化前に賦型した形状が、硬化後に 7 5 % 以上保持されていることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記無機化合物が、珪素及び酸素を構成元素として含む無機化合物である、請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記無機化合物が、層状珪酸塩である請求項 1 または 2 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物を用いて構成されていることを特徴とする基板用材料。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物を用いて形成されていることを特徴とする基板用フィルム。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱硬化性樹脂組成物、基板用材料及び基板用フィルム

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化前に賦型された形状の硬化後の保持性能に優れた熱硬化性樹脂組成物に関し、より詳細には、熱硬化性樹脂と無機化合物を含み、硬化後の形状保持性に優れた熱硬化性樹脂組成物、並びに該熱硬化性樹脂組成物からなる基板用材料及び基板用フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の高性能化、高機能化、小型化が急速に進んでおり、電子機器に用いられる電子部品においても小型化及び軽量化の要請が高まっている。これにともなって、電子部品の素材についても、耐熱性、機械的強度、電気特性等の諸物性の更なる改善が求められており、例えば、半導体素子のパッケージや半導体素子を実装する配線板についても、より高密度、高機能、かつ、高性能なものが求められている。

【0003】

電子機器に用いられる多層プリント基板は、複数層の絶縁基板により構成されており、従来、この層間絶縁基板としては、例えば、熱硬化性樹脂をガラスクロスに含浸させた熱硬化性樹脂プリプレグや、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂からなるフィルムが用いられてきた。上記多層プリント基板においても高密度化、薄型化のために層間を極めて薄くすることが望まれており、薄型のガラスクロスを用いた層間絶縁基板やガラスクロスを用いない層間絶縁基板が必要とされている。そのような層間絶縁基板としては、例えば、(1) ゴム(エラストマー)類、(2) アクリル樹脂等で変性した熱硬化性樹脂材料及び(3) 無機充填剤を大量に配合した熱可塑性樹脂材料等からなるものが知られている。

【0004】

下記特許文献1には、高分子量エポキシ重合体及び多官能エポキシ樹脂等を主成分とするワニスに、所定の粒子径を有する無機充填剤を配合し、支持体に塗布して絶縁層とする多層絶縁基板の製造方法が開示されている。

【0005】

しかしながら、上記製造方法により作製された多層絶縁基板では、無機充填剤と高分子量エポキシ重合体や多官能エポキシ樹脂との界面面積を確保して機械的強度等の力学的物性を充分に向上させるために、多量の無機充填剤を配合する必要があった。そのため、絶縁層は脆化していたり、支持体に貼合するための絶縁層を軟化が難しいなどの問題が発生したりしていた。

【0006】

また、多層基板を作製する場合には、形成された銅パターンやビアホールなどの凹凸部分に絶縁層を貼り合わせることがある。このような場合、 $3\mu\text{m}$ 以上の平均粒径を有するシリカなどの通常の無機充填剤を樹脂に配合してなる組成物により絶縁層を構成した場合、硬化時に加熱されると、樹脂粘度が急激に低下する。そのため、自重や表面張力により樹脂流れが発生し、全ての部位において十分な絶縁層を形成することができないことがあった。

【0007】

また、近年、電子デバイスや通信デバイスの光化を目指した開発が進んでいる。このような光通信用高分子材料における現状での課題は、低損失であること、耐熱性に優れていること、低熱線膨張係数を有すること、透湿性に優れていること、屈折性能制御を行ない得ることなどである。ここで、光通信用材料において低損失性であるとは、光通信に使用する波長帯に材料自体が光吸収帯を有しないことを意味する。

【0008】

光通信用材料として、下記の非特許文献1には、複製ポリマー光導波路が開示されている。ここでは、所望のコアパターンを型取った金型(スタンパ)が光硬化性樹脂に押しつ

けられ、しかる後UV照射によりコアパターンが転写されている。例えば、同様の工法を熱硬化性樹脂に用いた場合、樹脂が軟化している状態で金型（スタンパ）を押しつけた後、熱硬化反応で樹脂を硬化させるまでに、樹脂粘度が大きく低下し、流動する。従って、コアパターンを高精度に転写することはできず、あるいは実用に耐え得る転写精度が得られないという問題があった。

【0009】

従って、熱硬化性材料において、未硬化時の凹凸追従性などの成形性、及び耐熱性に優れており、かつ低線膨張率、低吸湿性等などの物性に優れているだけでなく、硬化後の形状保持性を有することが強く望まれている。さらに、光通信材料として熱硬化性材料を用いた場合には、これらの特性の他に、透明性も要求されている。

【特許文献1】特開2000-183539号公報

【非特許文献1】電子材料2002年12月号 第27頁～第30頁「複製ポリマー光導波路」

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、硬化前に賦型された形状を硬化後も保持することができるという熱成形性に優れており、得られた成形体の力学的物性、寸法安定性及び耐熱性等が優れており、さらに微細成形性及び高温物性に優れた成形品を得ることを可能とする熱硬化性樹脂組成物、並びに該熱硬化性樹脂組成物を用いて構成された基板用材料及び基板用フィルムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂100重量部と、前記熱硬化性樹脂中に分散された無機化合物0.1～100重量部とからなり、前記無機化合物の分散粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であり、硬化前に賦型した形状が、硬化後に75%以上保持されていることを特徴とする。

【0012】

また、好ましくは、上記無機化合物が、珪素及び酸素を構成元素として保有しており、より好ましくは、上記無機化合物は層状珪酸塩である。

【0013】

また、本発明では、熱硬化性樹脂として、好ましくはエポキシ樹脂が用いられる。

【0014】

本発明に係る基板用材料及び基板用フィルムは、本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いて構成されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0015】

本発明に係る熱硬化性樹脂組成物では、熱硬化性樹脂100重量部に対し、無機化合物が0.1～100重量部の割合で配合されており、無機化合物の分散粒径が $2\mu\text{m}$ 以下とされており、さらに硬化前に賦型した形状は硬化後に75%以上保持されているため、成形保持性に優れている。従って、加熱成形に際しての加温速度を高めたり、加圧速度を高めたりすることができ、成形に際しての生産性を効果的に高めることが可能となる。また、上記熱硬化性樹脂に無機化合物が分散されており、かつ熱硬化性樹脂が熱により硬化するため、本発明の熱硬化性樹脂組成物を硬化することにより得られた成形品は力学的物性、寸法安定性及び耐熱性においても優れている。

【0016】

上記無機化合物として層状珪酸塩を用いた場合には、硬化後の形状保持率が効果的に高められるだけでなく、断熱性及び耐熱性にすぐれた成形品を得ることができる。

【0017】

熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂を用いた場合には、本発明に従って形状保持性が高

められるだけでなく、力学的物性、寸法安定性及び耐熱性に優れた成形品を得ることができる。

【0018】

本発明に係る基板用材料及び基板用フィルムは、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物を用いて構成されている。従って、基板用材料や基板用フィルムの物性、寸法精度及び耐熱性を高めるだけでなく、様々な形状の基板用材料及び基板用フィルムを高精度に熱成形により得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明を実施するための具体的な形態につき説明し、本発明を明らかにする。

【0020】

本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いた場合、一般的な熱硬化性樹脂組成物の熱成形における急激な温度変化や圧力変化にともなう樹脂の絞り出し、浸み出し、及び成形体の割れが生じにくい。なお、一般的な熱成形とは、例えば、圧縮成形法、トランスファー成形法、熱積層成形法、SMC成形法などを広く含むものとする。

【0021】

一般的な熱成形において、エポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂では、昇温にともなう流動性の増加と硬化反応による増粘とが同時に起こる。従って、熱成形中の温度及び／または圧力の調整による溶融粘度の制御が重要であり、急速な昇温や加圧により生産性を高めることは困難であった。しかしながら、本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いることにより加温速度を高めたり、加圧速度を高めたりすることができ、それによって熱硬化性樹脂組成物の成形効率を高めることができる。

【0022】

本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂100重量部と、無機化合物0.1～100重量部とを含み、硬化前に賦型した形状を硬化後に75%以上保持する。上記75%以上で表される形状保持率は、Hを円柱状に賦型された形状の高さ、Dを直径とした場合、硬化前後の H/D から求めることができる。例えば、硬化前に $H/D=2$ の形状となるように賦型し、硬化後に H/D が1.5以上であれば、形状保持率は75%以上となる。

【0023】

なお、本発明においては、熱硬化性樹脂組成物の賦型方法は特に限定されず、プレスあるいは圧縮等の適宜の方法により行ない得る。

【0024】

形状保持率が75%以上であれば、型に充填されたまま硬化される熱硬化性樹脂の異形成形の生産性を容易に高めることができる。なお、上記形状保持率は、より好ましくは80%以上である。

【0025】

本発明において、上記熱硬化性樹脂組成物に配合される無機化合物は、特に限定されないが、熱硬化性樹脂中における分散粒径が $2\mu\text{m}$ 以下である無機化合物である。一般的に熱硬化性樹脂に無機化合物が添加されると、得られる複合材料の弾性率や熱溶融時などの高温時の粘度が高くなる。特に、粒径が小さい無機化合物が添加されると、樹脂と無機化合物との界面積が大きくなり、高温における粘度が上昇する。これにより、金型等からの離型性も高められる。本発明においては、 $2\mu\text{m}$ 以下の分散粒径を有する無機化合物を配合することにより、上記熱硬化性樹脂組成物の形状保持率が効果的に高められる。好ましくは、分散粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の無機化合物が用いられる。

【0026】

上記無機化合物の例としては、シリカ、タルク、マイカ、金属水酸化物、炭酸カルシウム、珪酸塩などが挙げられる。特に、樹脂中における分散粒径が $2\mu\text{m}$ 以下である無機化合物としては、フュームドシリカ、エアロジルなどの珪素及び酸素を含む微粉シリカなどが比表面積が大きく、樹脂との接触面積が大きくなるので、好適に用いられる。

【0027】

また、本発明に係る樹脂組成物では、より好ましくは、樹脂中において分散粒径が $2\mu\text{m}$ 以下である無機化合物は層状珪酸塩である。層状珪酸塩は、板状の無機化合物であり、アスペクト比が大きい。層状珪酸塩を添加すると、得られる複合材料の弾性率や、熱溶融時などの高温時の粘度が高められる。特に、熱硬化性樹脂中に層状珪酸塩の薄片状結晶が剥離し、高度に分散している場合、熱硬化性樹脂と層状珪酸塩との界面積が非常に大きくなり、層状珪酸塩を少量添加した場合であっても、高温下における粘度を高めることができる。

【0028】

上記層状珪酸塩としては、例えば、モンモリロナイト、ヘクトライト、サポナイト、バ イデライト、ステイブンサイト及びノントロナイト等のスメクタイト系粘土鉱物、膨潤性マイカ、バーミキュライト、ハロイサイト等が挙げられる。なかでも、モンモリロナイト、ヘクトライト、膨潤性マイカ、及び、バーミキュライトからなる群より選択される少なくとも1種が好適に用いられる。これらの層状珪酸塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0029】

上記層状珪酸塩の結晶形状としては特に限定されないが、平均長さの好ましい下限は $0.01\mu\text{m}$ 、上限は $3\mu\text{m}$ 、厚さの好ましい下限は $0.001\mu\text{m}$ 、上限は $1\mu\text{m}$ 、アスペクト比の好ましい下限は20、上限は500であり、平均長さのより好ましい下限は $0.05\mu\text{m}$ 、上限は $2\mu\text{m}$ 、厚さのより好ましい下限は $0.01\mu\text{m}$ 、上限は $0.5\mu\text{m}$ 、アスペクト比のより好ましい下限は50、上限は200である。

上記層状珪酸塩は、下記式(1)で定義される形状異方性効果が大いことが好ましい。形状異方性効果の大きい層状珪酸塩を用いることにより、本発明の樹脂組成物から得られる樹脂は優れた力学的物性を有するものとなる。

【0030】

形状異方性効果＝結晶表面(A)の面積／結晶表面(B)の面積…(1)
式中、結晶表面(A)は層表面を意味し、結晶表面(B)は層側面を意味する。

【0031】

上記層状珪酸塩の層間に存在する交換性金属カチオンとは、層状珪酸塩の薄片状結晶表面に存在するナトリウムやカルシウム等の金属イオンを意味し、これらの金属イオンは、カチオン性物質とのカチオン交換性を有するため、カチオン性を有する種々の物質を上記層状珪酸塩の結晶層間に挿入(インターカレート)することができる。

【0032】

上記層状珪酸塩のカチオン交換容量としては特に限定されないが、好ましい下限は50ミリ等量／100g、上限は200ミリ等量／100gである。50ミリ等量／100g未満であると、カチオン交換により層状珪酸塩の結晶層間にインターカレートされるカチオン性物質の量が少なくなるために、結晶層間が十分に非極性化(疎水化)されないことがある。200ミリ等量／100gを超えると、層状珪酸塩の結晶層間の結合力が強固になりすぎて、結晶薄片が剥離し難くなることがある。

【0033】

上記層状珪酸塩としては、化学処理されることにより樹脂中への分散性を向上されたものが好ましい。かかる層状珪酸塩を、以下、有機化層状珪酸塩ともいう。上記化学処理としては、例えば、以下に示す化学修飾(1)法～化学修飾(6)法によって実施することができる。これらの化学修飾法は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0034】

上記化学修飾(1)法は、カチオン性界面活性剤によるカチオン交換法ともいい、具体的には、低極性樹脂を用いて本発明の樹脂組成物を得る際に予め層状珪酸塩の層間をカチオン性界面活性剤でカチオン交換し、疎水化しておく方法である。予め層状珪酸塩の層間を疎水化しておくことにより、層状珪酸塩と低極性樹脂との親和性が高まり、層状珪酸塩

を低極性樹脂中により均一に微分散させることができる。

【0035】

上記カチオン性界面活性剤としては特に限定されず、例えば、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等が挙げられる。なかでも、層状珪酸塩の結晶層間を十分に疎水化できることから、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオン、芳香族4級アンモニウムイオンまたは複素環4級アンモニウムイオンが好適に用いられる。

【0036】

上記4級アンモニウム塩としては特に限定されず、例えば、トリメチルアルキルアンモニウム塩、トリエチルアルキルアンモニウム塩、トリブチルアルキルアンモニウム塩、ジメチルジアルキルアンモニウム塩、ジブチルジアルキルアンモニウム塩、メチルベンジルジアルキルアンモニウム塩、ジベンジルジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルメチルアンモニウム塩、トリアルキルエチルアンモニウム塩、トリアルキルブチルアンモニウム塩；ベンジルメチル {2-[2-(p-1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルフェノキシ)エトキシ]エチル}アンモニウムクロライド等の芳香環を有する4級アンモニウム塩；トリメチルフェニルアンモニウム等の芳香族アミン由来の4級アンモニウム塩；アルキルピリジニウム塩、イミダゾリウム塩等の複素環を有する4級アンモニウム塩；ポリエチレングリコール鎖を2つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を2つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール鎖を1つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を1つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩等が挙げられる。なかでも、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルアンモニウム塩、N-ポリオキシエチレン-N-ラウリル-N, N-ジメチルアンモニウム塩等が好適である。これらの4級アンモニウム塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0037】

上記4級ホスホニウム塩としては特に限定されず、例えば、ドデシルトリフェニルホスホニウム塩、メチルトリフェニルホスホニウム塩、ラウリルトリメチルホスホニウム塩、ステアリルトリメチルホスホニウム塩、トリオクチルメチルホスホニウム塩、ジステアリルジメチルホスホニウム塩、ジステアリルジベンジルホスホニウム塩等が挙げられる。これらの4級ホスホニウム塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0038】

上記化学修飾(2)法は、化学修飾(1)法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基を、水酸基と化学結合し得る官能基または水酸基との化学的親和性の大きい官能基を分子末端に1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0039】

上記水酸基と化学結合し得る官能基または水酸基との化学的親和性の大きい官能基としては特に限定されず、例えば、アルコキシ基、グリシジル基、カルボキシ基(二塩基性酸無水物も包含する)、水酸基、イソシアネート基、アルデヒド基等が挙げられる。

【0040】

上記水酸基と化学結合し得る官能基を有する化合物または水酸基との化学的親和性の大きい官能基を有する化合物としては特に限定されず、例えば、上記官能基を有する、シラン化合物、チタネート化合物、グリシジル化合物、カルボン酸類、アルコール類等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0041】

上記シラン化合物としては特に限定されず、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルジメチルエトキシシラン、メチルトリ

エトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、N- β -（アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -（アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのシラン化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0042】

上記化学修飾（3）法は、化学修飾（1）法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基を、水酸基と化学結合し得る官能基または水酸基と化学的親和性の大きい官能基と、反応性官能基を分子末端に1個以上有する化合物とで化学処理する方法である。

【0043】

上記化学修飾（4）法は、化学修飾（1）法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面を、アニオン性界面活性を有する化合物で化学処理する方法である。

【0044】

上記アニオン性界面活性を有する化合物としては、イオン相互作用により層状珪酸塩を化学処理できるものであれば特に限定されず、例えば、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、不飽和アルコール硫酸エステル塩等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0045】

上記化学修飾（5）法は、上記アニオン性界面活性を有する化合物のうち、分子鎖中のアニオン部位以外に反応性官能基を1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0046】

上記化学修飾（6）法は、化学修飾（1）法～化学修飾（5）法のいずれかの方法で化学処理された有機化層状珪酸塩に、さらに、例えば、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル樹脂のような層状珪酸塩と反応可能な官能基を有する樹脂を用いる方法である。

【0047】

上記層状珪酸塩は、本発明の樹脂組成物中に、広角X線回折測定法により測定した（001）面の平均層間距離が3 nm以上であり、かつ、一部または全部の積層体が5層以下であるように分散していることが好ましい。上記平均層間距離が3 nm以上であり、かつ、一部または全部の積層体が5層以下であるように層状珪酸塩が分散していることにより、樹脂と層状珪酸塩との界面面積は十分に大きく、かつ、層状珪酸塩の薄片状結晶間の距離は適度なものとなり、高温物性、力学的物性、耐熱性、寸法安定性等において分散による改善効果を十分に得ることができる。

【0048】

上記平均層間距離の好ましい上限は5 nmである。5 nmを超えると、層状珪酸塩の結晶薄片が層毎に分離して相互作用が無視できるほど弱まるので、高温での束縛強度が弱くなり、十分な寸法安定性が得られないことがある。

【0049】

なお、本明細書において、層状珪酸塩の平均層間距離とは、層状珪酸塩の薄片状結晶を層とみなした場合における層間の距離の平均を意味し、X線回折ピーク及び透過型電子顕微鏡撮影、すなわち、広角X線回折測定法により算出することができるものである。

【0050】

上記一部または全部の積層体が5層以下であるように層状珪酸塩が分散しているとは、具体的には、層状珪酸塩の薄片状結晶間の相互作用が弱められて薄片状結晶の積層体の一部または全部が分散していることを意味する。好ましくは、層状珪酸塩の積層体の10%

以上が5層以下にして分散されており、層状珪酸塩の積層体の20%以上が5層以下にして分散されていることがより好ましい。

【0051】

なお、5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合は、樹脂組成物を透過型電子顕微鏡により5万～10万倍に拡大して観察し、一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層体の全層数X及び5層以下の積層体として分散している積層体の層数Yを計測することにより、下記式(2)から算出することができる。

【0052】

5層以下に分散している層状珪酸塩の割合(%) = $(Y/X) \times 100 \dots (2)$

また、層状珪酸塩の積層体における積層数としては、層状珪酸塩の分散による効果を得るためには5層以下であることが好ましく、より好ましくは3層以下であり、さらに好ましくは1層である。

【0053】

本発明の樹脂組成物では、広角X線回折測定法により測定した(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部または全部の積層体が5層以下である層状珪酸塩が分散されている場合には、樹脂と層状珪酸塩との界面面積が充分に大きくなって、樹脂と層状珪酸塩の表面との相互作用が大きくなり、熔融粘度が高まり熱プレスなどの熱成形性が向上することに加え、シボ、エンボスなど賦形した形状も保持しやすく、また、常温から高温までの広い温度領域で弾性率等の力学的物性が向上し、樹脂のTgまたは融点以上の高温でも力学的物性を保持することができ、高温時の線膨張率も低く抑えることができる。かかる理由は明らかではないが、Tgまたは融点以上の温度領域においても、微分散状態の層状珪酸塩が一種の疑似架橋点として作用しているためにこれら物性が発現すると考えられる。また、この疑似架橋点は共有結合を含むものではないので、一定の剪断速度のもとではこの疑似架橋点は維持されず、従って、熱成形においては十分な流動性を保持するものと考えられる。一方、層状珪酸塩の薄片状結晶間の距離も適度なものとなるので、燃焼時に、層状珪酸塩の薄片状結晶が移動して難燃被膜となる焼結体を形成しやすくなる。この焼結体は、燃焼時の早い段階で形成されるので、外界からの酸素の供給を遮断するのみならず、燃焼により発生する可燃性ガスをも遮断することができ、本発明の樹脂組成物は優れた難燃性を発現する。

【0054】

さらに、上記樹脂組成物では、ナノメートルサイズで層状珪酸塩が微分散していることから、透明性に優れる。また、ドリル穿孔やレーザ穿孔による加工については、局所的な大きな無機化合物がないため、容易である。

【0055】

熱硬化性樹脂中に層状珪酸塩を分散させる方法は特に限定されず、例えば、有機化層状珪酸塩を用いる方法、樹脂と層状珪酸塩とを常法により混合する方法、分散剤を用いる方法、層状珪酸塩を溶剤に分散させた状態で樹脂と混合させる方法などが挙げられる。上記無機化合物の上記熱硬化性樹脂100重量部に対する配合量に関しては、下限は0.1重量部、上限は100重量部である。0.1重量部未満であると、高温物性や吸水性の改善効果が小さくなり、硬化後の形状の保持性が低下する。100重量部を超えると、本発明の樹脂組成物の密度(比重)が高くなり、機械的強度も低下することから実用性に乏しくなる。さらに好ましい下限は1重量部、上限は80重量部である。1重量部未満であると、本発明の樹脂組成物を薄く成形した際に十分な高温物性の改善効果が得られないことがある。80重量部を超えると、成形性が低下することがある。また、5～70重量部であると、力学的物性、工程適性において問題となる領域はなく、硬化後の形状保持性と十分な高温物性、低吸水性が得られる。

【0056】

本発明において用いられる熱硬化性樹脂とは、常温では液状、半固形状または固形状のいずれであってもよい。また、上記熱硬化性樹脂は、常温かまたは加熱下で流動性を示す比較的分子量の物質が、温度作用により必要に応じて硬化剤及び触媒と併用することに

より、硬化反応や架橋反応等の化学反応を起こして分子量を増大させつつ三次元網目状構造を形成し、不溶不融の樹脂となり得る樹脂をいうものとする。

【0057】

上記熱硬化性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、ポリウレタン樹脂、アニリン樹脂等が挙げられる。なかでも、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、及び、メラミン樹脂等が好適である。これらの熱硬化性樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0058】

好ましくは、本発明においては、上記熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂が用いられる。エポキシ樹脂を用いた場合には、本発明に従って、硬化後の形状保持性に優れているだけでなく、力学的物性や寸法精度に優れ、かつ耐熱性に優れた成形品を得ることができる。

【0059】

上記エポキシ樹脂とは、少なくとも1個のエポキシ基を有する有機化合物をいう。上記エポキシ樹脂中のエポキシ基の数としては、1分子当たり1個以上であることが好ましく、1分子当たり2個以上であることがより好ましい。ここで、1分子当たりのエポキシ基の数は、エポキシ樹脂中のエポキシ基の総数をエポキシ樹脂中の分子の総数で除算することにより求められる。

【0060】

上記エポキシ樹脂としては、従来公知のエポキシ樹脂を用いることができ、例えば、以下に示すエポキシ樹脂(1)～エポキシ樹脂(11)等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0061】

上記エポキシ樹脂(1)としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル等の芳香族エポキシ樹脂、及び、これらの水添化物や臭素化物等が挙げられる。

【0062】

上記エポキシ樹脂(2)としては、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサノン-メタジオキサン、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル等の脂環族エポキシ樹脂等が挙げられる。かかるエポキシ樹脂(2)のうち市販されているものとしては、例えば、ダイセル化学工業社製の商品名「EHP E-3150」(軟化温度71℃)等が挙げられる。

【0063】

上記エポキシ樹脂(3)としては、例えば、1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、炭素数が2～9(好ましくは2～4)のアルキレン基を含むポリオキシアルキレングリコールや

ポリテトラメチレンエーテルグリコール等を含む長鎖ポリオールのパリグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0064】

上記エポキシ樹脂(4)としては、例えば、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジルー p-オキシ安息香酸、サリチル酸のグリシジルエーテル-グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂及びこれらの水添化物等が挙げられる。

【0065】

上記エポキシ樹脂(5)としては、例えば、トリグリシジルイソシアヌレート、環状アルキレン尿素の N, N'-ジグリシジル誘導体、p-アミノフェノールの N, N, O-トリグリシジル誘導体、m-アミノフェノールの N, N, O-トリグリシジル誘導体等のグリシジリアミン型エポキシ樹脂及びこれらの水添化物等が挙げられる。

【0066】

上記エポキシ樹脂(6)としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートと、エチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸エステル等のラジカル重合性モノマーとの共重合体等が挙げられる。

【0067】

上記エポキシ樹脂(7)としては、例えば、エポキシ化ポリブタジエン等の共役ジエン化合物を主体とする重合体またはその部分水添物の重合体における不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したもの等が挙げられる。

【0068】

上記エポキシ樹脂(8)としては、例えば、エポキシ化 S B S 等のような、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックまたはその部分水添物の重合体ブロックとを同一分子内にもつブロック共重合体における、共役ジエン化合物の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したもの等が挙げられる。

【0069】

上記エポキシ樹脂(9)としては、例えば、1分子当たり1個以上、好ましくは2個以上のエポキシ基を有するポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0070】

上記エポキシ樹脂(10)としては、例えば、上記エポキシ樹脂(1)～(9)の構造中にウレタン結合やポリカプロラクトン結合を導入した、ウレタン変成エポキシ樹脂やポリカプロラクトン変成エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0071】

上記エポキシ樹脂(11)としては、例えば、上記エポキシ樹脂(1)～(10)に N B R、C T B N、ポリブタジエン、アクリルゴム等のゴム成分を含有させたゴム変成エポキシ樹脂等が挙げられる。また、エポキシ樹脂以外に、少なくとも1つのオキシラン環を有する樹脂またはオリゴマーが添加されていてもよい。

【0072】

上記エポキシ樹脂を熱硬化させる際には、好ましくは硬化剤が用いられる。このような硬化剤としては、従来より公知のエポキシ樹脂用硬化剤を用いることができる。このような硬化剤としては、例えば、アミン化合物、アミン化合物から合成されるポリアミノアミド化合物等の化合物、3級アミン化合物、イミダゾール化合物、ヒドラジド化合物、メラミン化合物、酸無水物、フェノール化合物、熱潜在性カチオン重合触媒、ジシアンアミド及びその誘導体等が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0073】

上記アミン化合物としては特に限定されず、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等の鎖状脂肪族アミン及びその誘導体；メン

センジアミン、イソフロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン等の環状脂肪族アミン及びその誘導体; m-キシレンジアミン、 α -(m/p-アミノフェニル)エチルアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、 α , α -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族アミン及びその誘導体等が挙げられる。

【0074】

上記アミン化合物から合成される化合物としては特に限定されず、例えば、上記アミン化合物と、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカ二酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジヒドロイソフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等のカルボン酸化合物とから合成されるポリアミノアミド化合物及びその誘導体; 上記アミン化合物と、ジアミノジフェニルメタンビスマレイミド等のマレイミド化合物とから合成されるポリアミノイミド化合物及びその誘導体; 上記アミン化合物とケトン化合物とから合成されるケチミン化合物及びその誘導体; 上記アミン化合物と、エポキシ化合物、尿素、チオ尿素、アルデヒド化合物、フェノール化合物、アクリル化合物等の化合物とから合成されるポリアミノ化合物及びその誘導体等が挙げられる。

【0075】

上記3級アミン化合物としては特に限定されず、例えば、N, N-ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1, 8-ジアザビスシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-1及びその誘導体等が挙げられる。

【0076】

上記イミダゾール化合物としては特に限定されず、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール及びその誘導体等が挙げられる。

【0077】

上記ヒドラジド化合物としては特に限定されず、例えば、1, 3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン、7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボヒドラジド、エイコサン二酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド及びその誘導体等が挙げられる。

【0078】

上記メラミン化合物としては特に限定されず、例えば、2, 4-ジアミノ-6-ビニル-1, 3, 5-トリアジン及びその誘導体等が挙げられる。

【0079】

上記酸無水物としては特に限定されず、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物、クロレンド酸無水物及びその誘導体等が挙げられる。

【0080】

上記フェノール化合物としては特に限定されず、例えば、フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック、p-クレゾールノボラック、t-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール及びその誘導体等が挙げられる。

【0081】

上記熱潜在性カチオン重合触媒としては特に限定されず、例えば、6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとした、ベンジルスルホニウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ベンジルピリジニウム塩、ベンジルホスホニウム塩等のイオン性熱潜在性カチオン重合触媒；N-ベンジルフタルイミド、芳香族スルホン酸エステル等の非イオン性熱潜在性カチオン重合触媒が挙げられる。

【0082】

上記熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂としては、例えば、上記ポリフェニレンエーテル樹脂をグリシジル基、イソシアネート基、アミノ基等の熱硬化性を有する官能基で変性した樹脂等が挙げられる。これらの熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0083】

上記熱硬化性ポリイミド樹脂としては、分子主鎖中にイミド結合を有する樹脂であり、具体的には、例えば、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸との縮合重合体、芳香族ジアミンとビスマレイミドとの付加重合体であるビスマレイミド樹脂、アミノ安息香酸ヒドラジドとビスマレイミドとの付加重合体であるポリアミノビスマレイミド樹脂、ジシアネート化合物とビスマレイミド樹脂とからなるビスマレイミドトリアジン樹脂等が挙げられる。なかでもビスマレイミドトリアジン樹脂が好適に用いられる。これらの熱硬化性ポリイミド樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0084】

上記ケイ素樹脂としては、分子鎖中にケイ素-ケイ素結合、ケイ素-炭素結合、シロキサン結合またはケイ素-窒素結合を含むものであり、具体的には、例えば、ポリシロキサン、ポリカルボシラン、ポリシラザン等が挙げられる。

【0085】

上記ベンゾオキサジン樹脂としては、ベンゾオキサジンモノマーのオキサジン環の開環重合によって得られるものである。上記ベンゾオキサジンモノマーとしては特に限定されず、例えば、オキサジン環の窒素にフェニル基、メチル基、シクロヘキシル基等の官能基が結合したもの等が挙げられる。

【0086】

上記ユリア樹脂としては、尿素とホルムアルデヒドとの付加縮合反応で得られる熱硬化性樹脂である。上記ユリア樹脂の硬化反応に用いられる硬化剤としては特に限定されず、例えば、無機酸、有機酸、酸性硫酸ナトリウムのような酸性塩からなる顕在性硬化剤；カルボン酸エステル、酸無水物、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウム等の塩類のような潜在性硬化剤が挙げられる。なかでも、貯蔵寿命等から潜在性硬化剤が好ましい。

【0087】

上記アリル樹脂としては、ジアリルフタレートモノマーの重合及び硬化反応によって得られるものである。上記ジアリルフタレートモノマーとしては、例えば、オルソ体、イソ体、テレ体が挙げられる。硬化反応の触媒としては特に限定されないが、例えば、*t*-ブチルパーベンゾエートとジ-*t*-ブチルパーオキシドとの併用が好適である。

【0088】

本発明の樹脂組成物では、本発明の課題達成を阻害しない範囲で、光硬化性樹脂がさらに配合されていてもよい。光硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、ポリウレタン樹脂、アニリン樹脂等が挙げられる。上記光硬化性樹脂は、1種のみが添加されてもよく、2種以上が添加されていてもよい。

【0089】

また、光硬化性樹脂が添加される場合、必要に応じて、該光硬化性樹脂の硬化を果たすために、光潜在性カチオン重合開始剤が適宜配合される。上記光潜在性カチオン重合開始剤としては特に限定されず、例えば、6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素

等を対アニオンとした、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩及び芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩類、並びに、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体及びアリアルシラノール-アルミニウム錯体等の有機金属錯体類等のイオン性光潜在性カチオン重合開始剤；ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシイミドスルホナート等の非イオン性光潜在性カチオン重合開始剤が挙げられる。

【0090】

本発明の樹脂組成物には、本発明の課題達成を阻害しない範囲で、熱可塑性エラストマー類が配合されてもよい。熱可塑性エラストマー類としては特に限定されず、例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー等が挙げられる。樹脂との相容性を高めるために、これらの熱可塑性エラストマーを官能基変性したものであってもよい。これらの熱可塑性エラストマー類は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0091】

本発明の樹脂組成物には本発明の課題達成を阻害しない範囲で、架橋ゴム類が配合されてもよい。架橋ゴム類としては特に限定されず、例えば、イソプレングム、ブタジエンゴム、1, 2-ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレングム、シリコンゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。樹脂との相溶性を高めるために、これらの架橋ゴムを官能基変性したものであることが好ましい。上記官能基変性した架橋ゴムとしては特に限定されず、例えば、エポキシ変性ブタジエンゴムやエポキシ変性ニトリルゴム等が挙げられる。これらの架橋ゴム類は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0092】

本発明に係る基板用材料及び基板用フィルムは、本発明に係る熱硬化性樹脂を用いて構成されていることを特徴とする。この場合、基板用材料及び基板用フィルムの成形後の形状は特に限定されるものではないが、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物を用いることにより、熱成形に際しての形状保持率が高められる。従って、様々な形状の基板用材料を本発明に従って形成することができる。また、本発明に係る基板用材料及び基板用フィルムは、無機化合物が熱硬化性樹脂に対して上記特定の割合で配合されているため、力学的物性、寸法安定性及び耐熱性に優れている。

【0093】

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物では、熱硬化性樹脂中に無機化合物が、微細に、特に好ましくはナノメートルサイズで微分散していることから低線膨張率、耐熱性、低吸水性であることに加え、高い透明性をも実現できる。従って、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、光パッケージの形成材料、光導波路材料、接続材料、封止材料等の光回路形成材料、光通信材料としても好適に使用することができる。

【0094】

本発明の樹脂組成物の成形方法としては特に限定されず、例えば、押出機にて、熔融混練した後に押出し、Tダイやサーキュラーダイ等を用いてフィルム状に成形する押出成形法；有機溶剤等の溶媒に溶解または分散させた後、キャストイングしてフィルム状に成形するキャストイング成形法；有機溶剤等の溶媒に溶解または分散して得たワニス中に、ガラス等の無機材料や有機ポリマーからなるクロス状または不織布状の基材をディッピングしてフィルム状に成形するディッピング成形法等が挙げられる。なお、上記ディッピング成形法において用いる基材としては特に限定されず、例えば、ガラスクロス、アラミド繊維、ポリパラフェニレンベンゾオキサゾール繊維等が挙げられる。

また、上記の方法で得られた本発明の樹脂組成物は圧縮成形法、トランスファ成形法、熱積層成形法、SMC成形法など一般的な硬化性樹脂の成形に非常に適しているし、また金型（スタンパ）を用いて所望のコアパターンを転写させるような成形法にも好適である。

【0095】

〔実施例〕

以下、本発明の具体的な実施例を得ることにより、本発明を詳細に説明する。もっとも、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0096】

(実施例1)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（東都化成社製、YD-8125）35重量部、及び、固形エポキシ樹脂（東都化成社製、YP-55）35重量部からなるエポキシ樹脂組成物70重量部、ジシアンアジド（アデカ社製、アデカハードナーEH-3636）2.7重量部、変性イミダゾール（アデカ社製、アデカハードナーEH-3366）1.2重量部、層状珪酸塩としてジメチルジオクタデシルアンモニウム塩で有機化処理が施された合成ヘクトライト（コープケミカル社製、ルーセントライトSAN）30重量部、並びに有機溶媒としてジメチルホルムアミド（和光純薬社製、特級）200重量部、及びトルエン（和光純薬社製、特級）200重量部をビーカーに加え、攪拌機にて1時間攪拌した後、脱泡し、樹脂/層状珪酸塩溶液を得た。次に、得られた樹脂/層状珪酸塩溶液をポリエチレンテフタレートシート上に塗布した状態で溶媒を除去した後、100℃で15分間加熱し、樹脂組成物からなる試験用シートとして厚さ100 μ mの未硬化体を作成した。10枚の試験用シートを厚さ1mmとなるように積層ラミネートし、未硬化の板状成形体を作成した。別途、上記厚さ1mmの試験用シートを100℃に加熱した平板プレスにおいて、直径、溝深さがそれぞれ、100 μ m/200 μ m、200 μ m/400 μ m及び400 μ m/800 μ mの円形の凹部を有する金型で5MPaの圧力でプレスし、凸形状を形成した。さらにこの賦型された未硬化の試験シート及び、厚さ100 μ mの上記試験用シートを170℃で1時間加熱して硬化し、賦型硬化体、及び厚さ100 μ mの板状成形体を作製した。

【0097】

(実施例2)

合成ヘクトライト（コープケミカル社製、ルーセントライトSAN）の代わりにフュームドシリカ（トクヤマ社製、レオロシルMT-10）を用いたこと以外は実施例1と同様にして樹脂組成物、及び、各成形体を作製した。

【0098】

(比較例1)

合成ヘクトライト（コープケミカル社製、ルーセントライトSAN）を配合しなかったこと以外は実施例1と同様にして樹脂組成物、及び、各成形体を作製した。

【0099】

(比較例2)

合成ヘクトライト（コープケミカル社製、ルーセントライトSAN）の代わりに球状シリカ（三菱レーヨン社製、シリカエースQS-4；平均粒径4 μ m）を添加配合したこと以外は実施例1と同様にして樹脂組成物、及び、各成形体を作製した。

【0100】

(比較例3)

ジメチルジオクタデシルアンモニウム塩で有機処理が施された合成マイカ（コープケミカル社製、MAE）を添加配合したこと以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物、及び、各成形体を作製した。

【0101】

<評価>

実施例1～2及び比較例1～3で作製した板状成形体の性能を以下の項目について評価した。結果は表1に示した。

【0102】

(1) 熱膨張係数の測定

厚さ100 μ mの各板状成形体を裁断して3mm×25mmにした試験片を、TMA（thermomechanical Analysis）装置（セイコー電子社製、TMA/SS120C）を用いて、昇温速度5℃/分で昇温し、平均線膨張率の測定を行い、

以下の項目について評価を行った。

【0103】

・樹脂組成物のガラス転移温度よりも50℃～10℃低い温度での平均線膨張率 ($\alpha 1$) [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]。

・樹脂組成物のガラス転移温度よりも10℃～50℃高い温度での平均線膨張率 ($\alpha 2$) [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]。

【0104】

(2) 層状珪酸塩の平均層間距離

X線回折測定装置 (リガク社製、RINT1100) を用いて、厚さ100 μm の板状成形体中の層状珪酸塩の積層面の回折より得られる回折ピークの2 θ を測定し、下記式 (3) のブラッグの回折式により、層状珪酸塩の(001)面間隔dを算出し、得られたdを平均層間距離 (nm) とした。

【0105】

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \cdots (3)$$

上記式 (3) 中、 λ は0.154であり、 θ は回折角を表す。

【0106】

(3) 5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合

厚さ100 μm の板状成形体を透過型電子顕微鏡により10万倍で観察し、一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層体の全層数X及び5層以下で分散している層状珪酸塩の層数Yを計測し、下記式 (4) により5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合 (%) を算出した。

$$\text{5層以下に分散している層状珪酸塩の割合 (\%)} = (Y/X) \times 100 \cdots (4)$$

(4) 樹脂中分散粒径の測定

厚さ100 μm の板状成形体を透過型電子顕微鏡により1万倍で観察し、一定面積中において観察できる無機化合物の長辺を測定した。

【0107】

(5) 吸水率の測定

厚さ100 μm の板状成形体を3×5 cmの短冊状にした試験片を作製し、150℃で5時間乾燥させた後の重さ(W1)を測定した。次いで、試験片を水に浸漬し、100℃の沸騰水中に1時間放置した後取り出し、ウェスで丁寧に拭き取った後の重さ(W2)を測定した。下記式により吸水率を求めた。

【0108】

$$\text{吸水率 (\%)} = (W2 - W1) / W1 \times 100$$

(6) 賦型性の評価

実施例及び比較例において、成形に際しての賦型性を以下の要領で評価した。結果を下記の表1に示す。なお、表1における賦型性1, 2及び3は、それぞれ、成形体を成形する金型の凹溝の寸法のH/Dが、100 μm / 200 μm 、200 μm / 400 μm 及び400 μm / 800 μm の場合で、硬化前のH/Dを走査型電子顕微鏡により、斜めから撮影し、写真から寸法比を求めた。それぞれ、賦型前の結果を表1に示す。

【0109】

(7) 形状保持性の確認

硬化後の賦型性評価の再成形した試料を、実施例1の硬化時間170℃、1時間で加熱した後、常温で冷却し、H/Dを走査型電子顕微鏡により、斜めから撮影し、写真から寸法比を求め、残存しているH/Dを測定した。硬化前後のH/Dの比より形状保持性を評価した。下記の表1に結果を示す。なお、表1における○印は、硬化前後のH/D比が75%以上である場合を、×は75%未満である場合を示す。

また、図1に示すように、硬化前の垂直面P₀が硬化後に傾斜した場合、該傾斜した面の水平面との角度 θ をSEMにより測定した。 θ が80～90°を○、 θ が80°未満あるいは形状保持できない場合を×とした。結果を、形状保持率1、2、3のA、B、Cの数値の後にそれぞれ記号で示す。

【0110】

(8) 全光線透過率の測定

用途に応じて必要とされる光波長領域において透過率の最小値を全光線透過率とするが、本実施例および比較例では190nm～3200nmまでの範囲で求めた。透過率は紫外可視分光光度計（島津製作所社製、UV-3150）等を用いて求めることができる。

【0111】

【表1】

		実施例		比較例		
		1	2	1	2	3
CTE ($\alpha 1$)	$\times 10E-6(1/^{\circ}C)$	54.0	59.5	121.5	109.3	56.0
CTE ($\alpha 2$)	$\times 10E-6(1/^{\circ}C)$	67.2	190.3	957.3	450.7	88.5
平均層間距離	nm	3.5<	-	-	-	3.5<
5層以下の割合	%	10<	-	-	-	10<
樹脂中の分散粒径	μm	<0.5	<0.5	-	4.1	2.4
吸水率	%	0.85	0.95	3.44	2.85	1.00
賦型性1		87	78	N.D.	40	15
賦型性2		100	100	N.D.	88	92
賦型性3		100	100	94	100	100
形状保持性1		○	○	-	-	-
形状保持性2		○	○	-	×	×
形状保持性3		○	○	×	○	○

$\times 10E-6$ は、 $\times 10^{-6}$ であることを示す。

N. D. は、樹脂が金型から離型せず、材料破壊で測定できず。

- は賦型性が悪いので評価せず。

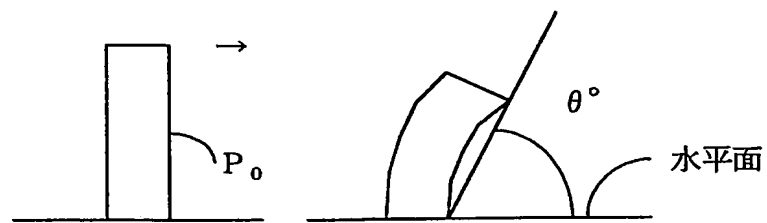
【図面の簡単な説明】

【0112】

【図1】実施例及び比較例で形状保持性評価の1つとして硬化後の自立性を評価した方法を説明するための図。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 力学的物性、寸法安定性及び耐熱性に優れている成形品を提供し得るだけでなく、硬化前に賦型された形状を硬化後も良好に保持し得る熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 熱硬化性樹脂 100 重量部と、前記熱硬化性樹脂中に分散された無機化合物 1～100 重量部とからなり、前記無機化合物の分散粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であり、硬化前に賦型した形状が、硬化後に 75% 以上保持されている熱硬化性樹脂組成物、並びに該熱硬化性樹脂組成物を用いて構成されている基板用材料及び基板用フィルム。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 1 7 1 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 1 7 4]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

氏 名 積水化学工業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018614

International filing date: 14 December 2004 (14.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-417176
Filing date: 15 December 2003 (15.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.